УДК 544.54;544.55

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ В ПЛАЗМОХИМИИ

А.И. Пушкарев, Г.Е. Ремнев, Д.В. Пономарев, В.В. Ежов, Д.В. Гончаров

НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета
E-mail: aipush@mail.ru

Представлен обзор экспериментальных исследований по конверсии газофазных соединений в плазме импульсного электронного пучка. Выполнен анализ энергозатрат на разложение галогенидов (SF_6, WF_6, $SiCl_4$ и $TiCl_4$), жидкофазных углеводородов, пиролиз и парциальное окисление метана, синтез нанодисперсных оксидов металлов и оксидов азота. Показано, что при воздействии импульсного пучка электронов, в отличие от других способов плазмообразования, реализуется цепной механизм конверсии газофазных соединений. Затраты энергии электронов на разложение исходных молекул при этом значительно ниже их энергии диссоциации.

Введение

Анализ экспериментальных работ, посвященных конверсии различных химических соединений импульсным электронным пучком показал, что во многих случаях энергозатраты электронного пучка на разложение молекулы значительно ниже ее энергии диссоциации. Полученные результаты авторы работ объясняют организацией цепных плазмохимических процессов. Цепной процесс состоит из трех стадий - инициирования, продолжения и обрыва цепи. Инициирование включает образование радикалов, получающихся при распаде молекулы исходного продукта. Она требует большой энергии активации (~3,5 эВ/молек. для углеводородов) т. е. реакция может протекать в равновесных условиях с заметной скоростью только при температуре выше 1200 K. Продолжение цепи состоит из взаимодействия свободных радикалов с исходными молекулами с образованием молекулы стабильного продукта реакции и нового радикала, который в свою очередь взаимодействует с исходными молекулами. Она требует значительно меньшей энергии активации (0,87 эВ/молек. для CH_4), поэтому для ее осуществления требуется более низкая температура.

При температуре ниже 700 K, когда термическое инициирование реакции не происходит, при воздействии импульсного электронного пучка возникают активные центры – свободные радикалы, ионы или возбужденные молекулы, которые могут начать цепную реакцию. Такая реакция будет проходить при температуре на 150...200 градусов ниже обычного термического процесса с той же скоростью, так как воздействие плазмы облегчило наиболее энергоемкую стадию – инициирование реакции. Кроме того, при большой длине цепи химического процесса электрофизическая установка обеспечивает незначительную часть полных затрат энергии на конверсию сырья. Основной источник энергии в этом случае – тепловая энергия исходного реакционного газа или энергия экзотермических элементарных химических реакций цепного процесса (например, реакции окисления или полимеризации). Это значительно снижает энергозатраты на проведение химического процесса. Проведение химического процесса при температуре ниже равновесной позволяет синтезировать соединения, неустойчивые при более высоких температурах или селективность синтеза которых при высоких температурах низка. Снижение температуры цепного химического процесса при радиационном воздействии аналогично каталитическому эффекту. Но цепной процесс может протекать полностью в газовой фазе, что значительно увеличивает скорость реакции по сравнению с гетерофазным каталитическим процессом. Перечисленные особенности протекания цепных химических процессов в условиях воздействия плазмы показывают перспективность их применения в крупнотоннажном химическом производстве.

При анализе возможного механизма конверсии в условиях воздействия плазмы энергозатраты на разложение исходных молекул необходимо сравнивать с их энергией диссоциации, а не с тепловым эффектом всего процесса. В равновесных условиях затраты энергии первой энергоемкой стадией процесса – диссоциации частично компенсируются тепловым эффектом последующих экзотермических реакций. Это приводит к значительному сокращению полных энергозатрат на проведение химического процесса. В неравновесных условиях для инициирования химической реакции также необходимо затратить энергию на разложение исходных молекул. Но энергия последующих экзотермических реакций, как правило, приводит к повышению температуры газа, что при высокой степени неравновесности в условиях низкой температуры газа не вызовет дополнительного разложения исходных молекул.

Целью представленной работы является исследование механизмов разложения различных газофазных соединений под действием импульсного электронного пучка и в газовом разряде на основе анализа энергозатрат на конверсию.

1. Исследование разложения галогенидов

Экспериментальные исследования по разложению SF_6 были выполнены на специализированном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500 (500 кВ, 200 кА/см^2, 60 нс) [1]. Получено, что в условиях плазмы импульсного электронного пучка эффективно происходит разложение SF_6 в смеси с N_2 [2]. Для смеси SF_6+N_2+Ar (6:6:1) энергозатраты электронного пучка на диссоциацию одной молекулы SF_6 составили 5 эВ, что меньше стандартной

энтальпии образования, равной 12,4 эВ/молек. [3]. Это указывает на реализацию цепного процесса, инициируемого импульсным электронным пучком. В работе [4] представлены результаты экспериментального исследования разложения SF_6 в смеси с H_2 под действием импульсного электронного пучка. На рис. 1 показано изменение площади пиков масс-спектра, соответствующих гексафториду серы, водороду и димеру серы, с увеличением поглощенной дозы импульсного электронного пучка. Затраты энергии электронного пучка на разложение SF_6 были менее 2 эВ/молек. Это подтверждает, что радиолиз SF_6 в смеси с H_2 также протекает по цепному механизму.

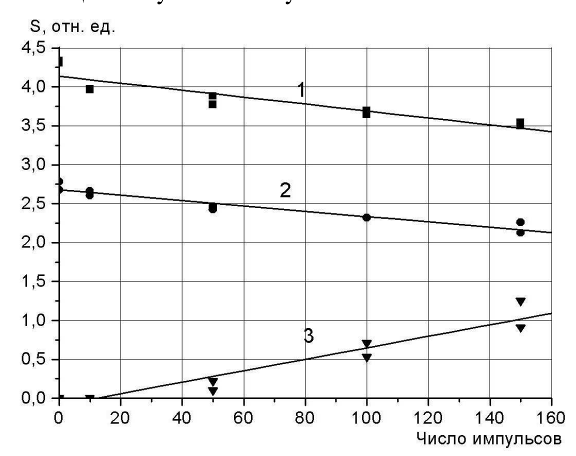


Рис. 1. *Зависимость площади пиков масс-спектра от числа импульсов электронного пучка: 1) гексафторид серы SF_5^+, 2) H_2^+, 3) димер серы $2S^+$. Значения площади пика водорода увеличены в 20 раз, димера серы – в 50 раз*

В работах [4, 5] представлены результаты экспериментального исследования разложения WF_6 в смеси с азотом под действием импульсного электронного пучка при 300 K. Затраты энергии электронного пучка на разложение одной молекулы WF_6 не превышали 0,24 эВ. Причиной аномально низких энергозатрат (существенно меньших энтальпии образования WF_6 –17,8 эВ [3]) на восстановление вольфрама из WF_6 при воздействии импульсного электронного пучка является протекание цепных реакций в плазмохимическом процессе. В работах представлен механизм конверсии.

Исследования процессов разложения газофазного $SiCl_4$ в смеси с H_2 проведены при воздействии импульсного электронного пучка с параметрами – энергия электронов 300 кэВ, ток пучка 6 кА, длительность импульса 60 нс, плотность тока 0,4 кА/см^2. При воздействии электронного пучка на смесь $SiCl_4$+H_2+Ar с увеличением числа импульсов зарегистрирована убыль $SiCl_4$ и наработка HCl [6]. В объеме реактора образовывался порошок темного цвета, который после напуска воздуха в реактор приобретал белый цвет [7]. При этом энергозатраты электронного пучка на диссоциацию молекулы $SiCl_4$ составили 1,9 эВ (оценка сверху, не учитывающая потерь энергии электронного пучка на ионизацию и возбуждение Ar и H_2). Это существенно меньше энергии диссоциации $SiCl_4$, равной 6,6 эВ [8]. Процесс разложения $SiCl_4$ при воздействии импульсного электронного пучка имел ряд особенностей. Нагрев продуктов плазмохимического процесса (контролируемый по изменению давления в замкнутом реакторе) происходил до температуры, значительно превышающей нагрев только электронным пучком. Причиной низких энергозатрат пучка на разложение $SiCl_4$ и значительный нагрев газа является протекание цепных реакций в плазмохимическом процессе с выделением энергии.

2. Неравновесный плазмохимический синтез нанодисперсных оксидов

Использование цепных плазмохимических процессов для синтеза нанодисперсных оксидов является новым методом получения порошков с размером частиц менее 100 нм [9–11]. Наноразмерный TiO_2 синтезировали при инжекции импульсного электронного пучка в газофазную смесь $TiCl_4$, O_2 и H_2 [12, 13]. Полная конверсия $TiCl_4$ происходила за один импульс электронного пучка, энергозатраты пучка на конверсию составили 0,02 эВ/молек. Проведенные измерения показали, что температура газофазной смеси в процессе синтеза не превышала 900 K, что существенно ниже температуры синтеза кристаллического нанодисперсного TiO_2 другими методами [14]. На рис. 2 показана зависимость температуры в реакторе от времени. Расчет выполнен по экспериментальной зависимости изменения давления с использованием уравнения состояния для идеальных газов. Снижение температуры синтеза частиц с кристаллической структурой (рутил и анатаз) обусловлено неравновесным характером протекающих процессов. Процесс деструкции $TiCl_4$ в смеси с водородом и кислородом при инжекции импульсного электронного пучка носил взрывной характер. Наряду с наличием нижнего предела воспламенения смеси (по давлению) и низкими энергозатратами, это указывает на цепной разветвленный характер процесса синтеза TiO_2 при конверсии $TiCl_4$ в смеси с кислородом и водородом. Полученные оксиды имеют однородный состав, а частицы – характерную форму с огранкой без внутренних полостей. Изменение парциального состава исходной смеси позволяет регулировать кристаллическую структуру, форму и размер частиц синтезированного TiO_2.

Для определения возможности одновременного синтеза нанодисперсных оксидов разных металлов были выполнены эксперименты по возбуждению импульсным электронным пучком газофазной смеси O_2, H_2, $TiCl_4$ и $SiCl_4$ [13, 15]. Условия синтеза были аналогичны экспериментам по получению наноразмерного TiO_2. Полученный композиционный порошок $(TiO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$ имел кристаллическую структуру, которая хорошо описывалась композицией двух типов решеток, характерных для TiO_2 (рутил и анатаз) [16]. Следует отметить уменьшение среднечислового размера частиц компози-

ционного порошка (до 30 нм) по сравнению с чистым TiO_2. Это связано, по-видимому, с изменением условий коагуляции образующихся частиц при введении нового соединения. Разработанный метод синтеза нанодисперсного TiO_2 и композиционного нанодисперсного порошка $(TiO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$ характеризуется низкими энергозатратами по пучку 0,1...0,15 кВт·ч/кг порошка. Насыпная плотность порошка непосредственно после получения составляла 6...10 г/л.

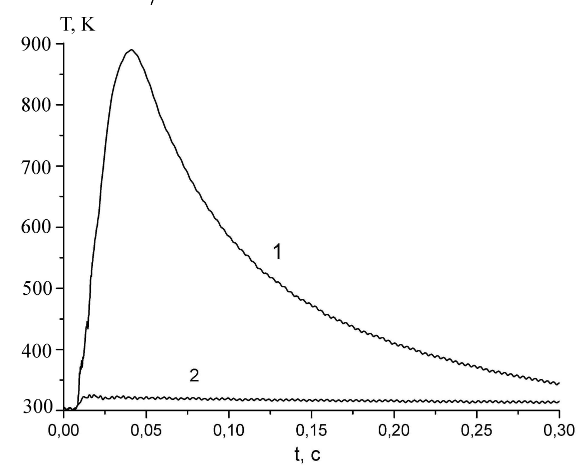


Рис. 2. *Изменение температуры в плазмохимическом реакторе: 1) в процессе синтеза нанодисперсных оксидов, 2) за счет нагрева смеси газов электронным пучком (без воспламенения)*

3. Плазмохимическая конверсия метана

Многочисленные исследования разложения углеводородов при нагревании показали, что процесс реализуется как цепной (термический крекинг). Реакции термического крекинга нормальных алканов протекают обычно при высоких температурах, для метана, например, при 2500...3000 K.

В работах [17, 18] представлены экспериментальные данные по плазменному пиролизу метана. Предварительно нагретый до 700...1100 K метан обрабатывался импульсным СВЧ-разрядом (частота 9 ГГц, мощность в импульсе до 100 кВт, длительность импульса 1 мкс, частота повторения импульсов 1 кГц), что вызывало резкое увеличение его степени конверсии. Было показано, что данный эффект не может быть объяснен термическим действием разряда и роль плазмы заключается в генерации активных частиц, ускоряющих процесс конверсии. Величина энергозатрат СВЧ-разряда на разложение метана в оптимальных условиях составила 0,9 эВ/молек., что ниже энергии C–H связи (4,2 эВ). Важно отметить, что продукты плазменного пиролиза (H_2 и нанодисперсный графит) существенно отличались от продуктов пиролиза CH_4 в равновесных условиях (ацетилен, этилен и этан) [19].

В работе [20] рассмотрен способ ускорения процесса пиролиза метана путем введения атомарного водорода в реакционную среду из плазменного источника – дугового плазмотрона (напряжение 30...70 В, ток 50...150 А, мощность, вложенная в газ-носитель 1,8...2 кВт). Давление в реакторе 9,3 кПа. Показано, что при температуре в области разряда 2300 K по цепному механизму образуется 20 % целевого продукта. При температуре, соответствующей периферии разряда (1730 K), цепные механизмы играют большую роль. Величина полных энергозатрат на разложение метана (на углеводороды C_2H_n и нанодисперсный графит) уменьшилась (с учетом степени конверсии) при введении атомарного водорода с 15 эВ/молек. до 11 эВ/молек. При пиролизе в области высоких температур энергозатраты составили 15 эВ/молек. в обоих случаях.

В работе [21] изложены результаты пиролиза метана при воздействии импульсным электронным пучком при 300 K. Основными продуктами пиролиза были этилен и ацетилен. При условии, что вся энергия электронного пучка расходуется на конверсию метана и продукты конверсии – ацетилен и этилен, энергозатраты электронного пучка на разложение метана составили 120±5 эВ/молек. Но экспериментально получено, что поглощается в газе не более 15 % энергии пучка [22], поэтому энергозатраты электронного пучка, поглощенного в газе, составили 18±2 эВ/молек. метана.

Выполненные исследования пиролиза метана в плазме показали, что для организации цепного механизма плазменного пиролиза метана важна оптимальная температура газа, обеспечивающая эффективное развитие цепи.

Окисление углеводородов также представляет собой цепной вырожденно-разветвленный процесс. Исследование окисления углеводородов при низком давлении показало, что облегчение инициирования при внешнем воздействии делает возможным окисление при низких температурах, вплоть до комнатной температуры [23, 24]. Основным продуктом такого низкотемпературного окисления является соответствующая алкилгидроперекись. Но малая длина цепи в этих условиях делает такое низкотемпературное окисление углеводородов малоэффективным в отношении выходов образующихся продуктов и степени конверсии.

В работах [25, 26] выполнено экспериментальное изучение парциального окисления CH_4 в импульсном СВЧ-разряде (стримерный псевдо-коронный разряд; λ=3 см, импульсная мощность 300 кВт, средняя мощность до 300 Вт, длительность импульса 1 мкс, частота повторения импульсов 1 кГц) и непрерывном СВЧ-разряде (коаксиальный факельный разряд, частота 2,45 ГГц, мощность 1...5 кВт). Исходные реагенты нагревались до 800...1200 K и подавались в разрядную камеру, совмещенную с зоной горения CH_4. Авторы отмечают, что используемый СВЧ-разряд действует на систему в двух направлениях. Во-первых, он эффективно вводит дополнительную тепловую энергию даже в сильно нагретые реагенты за счет высокой температуры плазмы. Во-вторых, плазма создает активные частицы, способствующие окислению CH_4 в

цепных реакциях, и играет роль инициатора горения. Для реакции парциального окисления CH_4 энергозатраты СВЧ-разряда составляли величину 0,25 эВ/молек. при степени конверсии 70 % и возрастали до 0,5 эВ/молек. при стремлении степени конверсии к 100 %. Но при этом энерговклад за счет теплового нагрева составлял (с учетом степени конверсии) 2,6...2,8 эВ/молек.

В работах [21, 27] представлены результаты экспериментального исследования окисления CH_4 при воздействии импульсного электронного пучка. При воздействии электронного пучка на смесь CH_4, O_2 и H_2 (суммарное давление 50...70 кПа, температура 300 K) реализован цепной режим парциального окисления CH_4. Процесс неполного окисления метана эффективно протекал при высокой концентрации кислорода (выше 30 %) в исходной смеси. На рис. 3 приведены зависимости от исходного парциального давления CH_4 площади пиков масс-спектров основных продуктов разложения метана. Энергозатраты электронного пучка на конверсию CH_4 не превышали 0,05 эВ/молек. При воздействии импульсного электронного пучка происходило полное разложение CH_4 за один импульс.

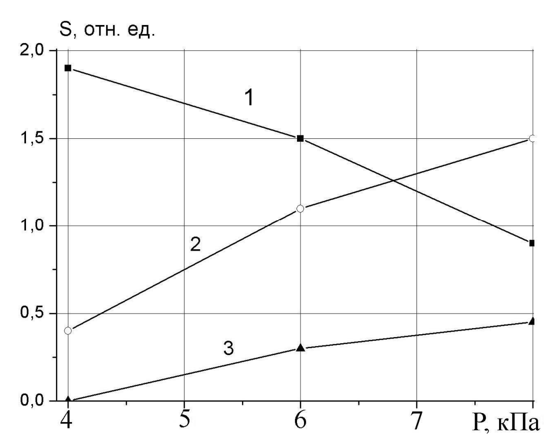


Рис. 3. *Зависимость от исходного давления метана площади пиков масс-спектра смеси газов после воздействия импульсного электронного пучка: 1) CO_2^+, 2) CO^+, 3) H_2^+. Значения площади пика водорода увеличены в 10 раз*

В работе [28] приведены результаты исследования разложения метана в смеси с водой в плазме скользящего (*gliding*) разряда. Эксперименты выполнены при температуре смеси 450 K и атмосферном давлении. Мощность разряда 1 кВт, частота 50 Гц, скорость подачи смеси газов 30 л/мин. При соотношении CH_4/H_2O=0,67 получена степень конверсии 50 %. Основные продукты конверсии – H_2 (55 %) и CO (10 %). Удельные энергозатраты на разложение CH_4 составили 0,92 эВ/молек. Столь низкие энергозатраты на паровую конверсию метана в плазме скользящего разряда указывают на цепной характер процесса.

4. Плазмохимический синтез оксидов азота

Окисление атмосферного азота в плазме, помимо большого прикладного значения, интересно потому, что оно может эффективно стимулироваться колебательным возбуждением реагирующих молекул. Экспериментальные исследования синтеза NO в неравновесной плазме проводили с начала 30-х годов прошлого века в тлеющем разряде. Энергозатраты на синтез азота оставались в этих системах высокими. Низкие значения затрат энергии (7 эВ/молек. NO) были получены при атмосферном давлении в несамостоятельных разрядах, поддерживаемыми сильноточными пучками электронов. Наиболее низкие энергозатраты ~3 эВ/молек. достигнуты в неравновесном СВЧ-разряде с магнитным полем, работающим в условиях электронно-циклотронного резонанса [29].

В работе [29] показано, что процесс синтеза оксидов азота из смеси азота и кислорода может происходить в виде цепного процесса при условии колебательного возбуждения молекул азота. Указана последовательность цепного процесса окисления.

В работе [30] отмечается, что достигнутая в экспериментах с тлеющим, искровым и пучковым разрядами величина энергозатрат на синтез оксида азота составляет 30...100 г/(кВт·ч) или 3,3...11 эВ/молек. при концентрации окиси азота менее 1 %. В барьерном разряде в воздухе [30] обнаружена новая область эффективного образования окиси азота. Было найдено, что при этом режиме энергозатраты достигают величины 11 эВ/молек. при концентрации оксида азота 1 %. В этой области озон и высшие окислы азота не синтезируются.

В работе [31] представлены результаты исследования синтеза оксида азота в плазме, формируемой сильноточным импульсным электронным пучком, оценены энергозатраты на конверсию азота. В эксперименте использовалась смесь газов $H_2+O_2+N_2$ атмосферного давления, температура смеси 300 K. Выполненные экспериментальные исследования показали, что под действием импульсного электронного пучка реализуется цепной режим парциального окисления азота. Конечные продукты реакции – оксиды азота NO и N_2O. Диоксид азота NO_2 в продуктах реакции не зафиксирован. Энергозатраты на окисление азота составили 0,11 эВ/молек., что значительно ниже значений, достигнутых другими методами синтеза оксидов азота.

5. Импульсный радиолиз жидкофазных углеводородов

Импульсный радиолиз жидкофазных углеводородов (гептан, гексан, этанол) при температуре ниже 350 K в условиях воздействия электронного пучка с высокой плотностью тока (более 100 А/см^2), когда уже на поверхности облучаемой жидкости треки перекрываются, также представляет большой интерес. При этом формируются условия, благоприятные для многократных столкновений частиц с избыточным запасом энергии на внутренних степенях свободы. Эти условия аналогичны неравновесному возбуждению газофазной среды и эффект клетки незначителен. Обязательным условием создания такого режима радиолиза является

также высокая мощность дозы. Треки формируются в течение всей длительности импульса и за время радиационного воздействия релаксация возбужденных молекул, рекомбинация радикалов должны быть незначительны. Время жизни активных радикалов, образующихся при радиолизе, не превышает $10^{-7}...10^{-8}$ с. Поэтому длительность радиационного воздействия не должна превышать 100 нс. Данные условия проведения радиолиза жидких углеводородов не изучены и представляют научный и практический интерес для исследования механизма радиационного крекинга жидких веществ при низкой температуре. Это подтверждает уникальные свойства плазмы импульсного электронного пучка и его перспективность для разработки новых химических технологий.

Заключение

Выполненный обзор экспериментальных работ по газофазным плазмохимическим процессам показал, что условия, реализуемые при воздействии импульсного электронного пучка на газ, благоприятны для организации цепных химических процессов. В отличие от других способов плазмообразования, сильноточный импульсный электронный пучок позволяет значительно снизить энергозатраты электрофизической установки на проведение химического процесса, что является важным в условиях ограниченного энергопотребления. В неравновесных условиях, создаваемых импульсным электронным пучком, не проявляется ингибирующее действие большой концентрации кислорода на парциальное окисление метана. При воздействии импульсного электронного пучка, в отличие от других методов, синтезирован при низкой температуре нанодисперсный диоксид титана с кристаллической структурой. Значительное снижение температурного порога формирования кристаллической структуры частиц получено также и для композиционных нанодисперсных оксидов $(TiO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$. Импульсный низкотемпературный радиолиз жидкофазных углеводородов перспективен для конверсии высокомолекулярного углеводородного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Пушкарев А.И. и др. Импульсный сильноточный ускоритель с согласующим трансформатором // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – № 3. – С. 130–134.
2. Пушкарёв А.И., Ремнёв Г.Е., Власов В.А., Сосновский С.А., Ежов В.В. Плазмохимические процессы, инициируемые импульсным электронным пучком в газовой смеси SF_6 и N_2 // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 6. – С. 59–62.
3. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 364 с.
4. Власов В.А., Пушкарёв А.И., Ремнёв Г.Е., Сосновский С.А., Ежов В.В., Гузеева Т.И. Экспериментальное исследование и математическое моделирование восстановления фторидных соединений импульсным электронным пучком // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 5. – С. 89–93.
5. Пат. 2228239 РФ. МПК[7] C22B 5/00, C21B 13/00. Способ прямого восстановления галогенидов / Г.Е. Ремнев, А.И. Пушкарев, М.А. Пушкарев, В.А. Красильников, Т.И. Гузеева. Заявлено 04.02.2002, Опубл. 10.05.2004, Бюл. № 13.
6. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Pushkarev M.A., Reznitchenko M.F. High-current pulsed electron beam application for silicon reduction // Proc. of 3rd Intern. Symp. on pulsed power and plasma applications. – China, 2002. – P. 152–154.
7. Remnev G., Pushkarev A. Chain plasmochemical synthesis of superdispersed silicon dioxide // Proc. of 4th Intern. Symp. on pulsed power and plasma applications. – Japan, 2003. – P. 180–184.
8. Лапидус И.И., Нисельсон Л.А. Тетрахлорсилан и трихлорсилан. – М.: Химия, 1970. – 128 с.
9. Пат. 2264888 РФ. МПК[7] B22F 9/28. Способ получения нанодисперсных порошков оксидов / Д.В. Пономарев, А.И. Пушкарев, Г.Е. Ремнев. Заявлено 24.12.2003, Опубл. 27.11.2005. Бюл. № 33.
10. Remnev G.E., Pushkarev A.I. Research of chain plasmochemical synthesis of superdispersed silicon dioxide by pulse electron beam // IEEJ Trans. on fund. and materials. – 2004. – V. 124. – № 6. – P. 483–486.
11. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И. Синтез наноразмерного диоксида кремния в цепном плазмохимическом процессе // Химия высоких энергий. – 2004. – Т. 37. – № 5. – С. 391–392.
12. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ponomarev D.V. Synthesis of composition nano-dispersed oxides in nonequilibrium plasmochemical process initiated by pulsed electron beam // Proc. of the 2nd European Pulsed Power Symp. – Hamburg, Germany, 2004. – P. 28–31.
13. Пономарев Д.В., Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е. Исследование морфологии и фазового состава нанодисперсных оксидов TiO_2 и $x·TiO_2+y·SiO_2$, полученных методом неравновесного плазмохимического синтеза // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 1. – С. 103–106.
14. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Пономарев Д.В. Неравновесный плазмохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов // Сб. трудов IV Междунар. Симп. по теор. и прикл. плазмохимии. – Иваново, 2005. – Т. 1. – С. 52–59.
15. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ponomarev D.V. The investigation of morphology and phase composition of nanodispersed oxides TiO_2 and Ti-Si-O_X obtained by non-equilibrium synthesis method with the application of pulsed electron beam // Proc. of 5th Intern. Symp. on Pulsed Power and Plasma Applications – Korea, 2004. – P. 276–280.
16. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Пономарев Д.В. ИК-спектрометрия наноразмерных порошков оксидов, полученных плазмохимическим методом // Горение и плазмохимия: Сб. трудов III Междунар. Симп. – Алматы, 2005. – С. 153–156.
17. Бабарицкий Л.И., Деминский М.А., Демкин С.А., Животов В.К. Эффект плазменного катализа при разложении метана // Химия высоких энергий. – 1999. – Т. 33. – № 1. – С. 49–56.
18. Бабарицкий А.И., Баранов И.Е., Дёмкин С.А. и др. Плазменный катализ процессов конверсии углеводородов // Химия высоких энергий. – 1999. – Т. 33. – № 6. – С. 458–462.
19. Yao S. L., Suzuki E., Nakayama A. The pyrolysis property of a pulsed plasma of methane // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2001. – V. 21. – № 4. – P. 651–663.
20. Баранов И.Е., Демкин С.А., Животов В.К., Николаев И.И., Русанов В.Д., Федотов Н.Г. Пиролиз метана, стимулированный добавкой атомарного водорода. 1. Экспериментальное иссле-

дование // Химия высоких энергий. – 2004. – Т. 38. – № 3. – С. 222–226.

21. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Ежов В.В. Неравновесная плазмохимическая конверсия метана // Горение и плазмохимия: Сб. трудов III Междунар. Симп. – Алматы, 2005. – С. 157–161.
22. Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Жуков Л.Л., Суслов А.И. Измерение диссипации энергии электронного пучка в плотном газе малоинерционным дифференциальным датчиком давления // Известия вузов. Физика. – 2001. – № 7. – С. 93–97.
23. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 496 с.
24. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. – М.: Наука, 1998. – 361 с.
25. Русанов В.Д., Бабарицкий А.И., Герасимов Е.Н. и др. Стимулирование процесса парциального окисления метана в микроволновом разряде // Доклады РАН. – 2003. – Т. 389. – № 3. – С. 324–327.
26. Русанов В.Д., Бабарицкий А.И., Баранов И.Е., Бибиков М.Б. Неравновесное воздействие плазмы микроволнового разряда атмосферного давления на процесс конверсии метана и керосина в синтез-газ // Доклады РАН. – 2004. – Т. 395. – № 5. – С. 637–640.
27. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Kondratiev N.A., Medvedev U.V. Electrophysical Methods of Hydrocarbon Gases Conversion // Proc. of 13th Intern. Symp. on High Current Electronics. – Tomsk, 2004. – P. 399–404.
28. Ouni F., Rusu I., Khacef A., Aubry O., Met1 C., Cormier J.M. Steam reforming and cracking of methane by means of gliding discharges reactors // Proc. of 15th Intern. Conf. on Gas Discharges and their Applications. – Toulouse, France, 2004. – P. 521–524.
29. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. – М.: Наука, 1984. – 416 с.
30. Чае Дж., Шмелев В.М. Получение окиси азота в барьерном разряде // Матер. Докл. XXXI Звенигородской конф. по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу. – М., 2004. – С. 232–233.
31. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ezhov V.V. Partial methane and nitrogen oxidation initiated by pulsed electron beam // Proc. of 13th Intern. Symp. on High Current Electronics. – Tomsk, 2004. – P. 447–450.

УДК 537 523 / 527 621 35 035